

PCT

世界知的所有権機関

国 際 事 務 局



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6 C08F 214/22, 214/28, 214/26	A1	(11) 国際公開番号 WO96/34902 (43) 国際公開日 1996年11月7日 (07.11.96)
(21) 国際出願番号 PCT/JP95/00870 (22) 国際出願日 1995年5月2日 (02.05.95) (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) イー・アイ・デュボン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) [US/US] デラウェア州 19898 ウイルミントン, マーケットストリート 1007 Delaware, (US) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 戸田圭一 (TODA, Keiichi) [JP/JP] 〒870-01 大分県大分市皆春831-1 グレイス皆春B102 Oita, (JP) 林 憲一 (HAYASHI, Kenichi) [JP/JP] 〒882 宮崎県延岡市緑ヶ丘2丁目4-402 Miyazaki, (JP) 斉藤 廣 (SAITOH, Hiroshi) [JP/JP] 〒264 千葉県千葉市若葉区都賀の台1丁目8-19 Chiba, (JP) (74) 代理人 弁理士 小田島平吉, 外 (ODAJIMA, Heikichi et al.) 〒107 東京都港区赤坂1丁目9番15号 日本自転車会館 小田島特許事務所 Tokyo, (JP)		(81) 指定国 US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書
(54) Title : FLUOROELASTOMER (54) 発明の名称 含フッ素エラストマー (57) Abstract A fluoroelastomer which is composed of vinylidene fluoride units and hexafluoropropylene units in a given proportion, contains occasionally tetrafluoroethylene units in a quantity below a specified value, contains also bound iodine, and has a multi-peak molecular weight distribution and a specified limiting viscosity number, and in which the ratio of the quantity of the low polymers to the limiting viscosity number and the ratio of the weight-average molecular weight to the number-average molecular weight are each within a specified range. Vulcanizing the elastomer causes the bound iodine to be released at the terminal and the polymers to be linked at the terminals through an unsaturated compound, forms a cross-linkage between the polymer chains with the use of a vulcanizer, and effects a sufficient vulcanization in the wide range from the low-molecule-weight to the high-molecular-weight components thereof to give a high-strength vulcanizate having an excellent balance between elongation and strength. The vulcanizate is improved in compression set by virtue of the increased cross-linking density and also in solvent and chemical resistances. Further it can provide an elastomer composition which is excellent in processability and post-curing properties, does not stick to rollers, and has a good working efficiency and an excellent productivity, thus being suitable as the material of fuel hoses and parts associated with an automotive engine.		

(57) 要約

本発明の含フッ素エラストマーは、ビニリデンフルオライド単位とヘキサフルオロプロピレン単位とを所定割合で有し、場合により所定量以下のテトラフルオロエチレン単位を含有し、さらに結合ヨウ素を含有する組成を有し、分子量分布が多ピーク型で、所定極限粘度数を持ち、この極限粘度数に対する低分子量重合体量比の割合及び重量平均分子量と数平均分子量との比が所定範囲にある。

上記エラストマーは、加硫時にその結合ヨウ素の末端が脱離し、ポリマーは不飽和化合物を介して末端で連結し、加硫剤でポリマー鎖間が架橋され、低分子量成分から高分子量成分まで充分に加硫され高強度でかつ強度と伸びのバランスに優れた加硫物を与え、加硫物は架橋密度の向上で圧縮永久歪が改善され、耐溶剤性、耐化学薬品も改善され、しかも加工性に優れ、加硫物性に優れ、ロール粘着がなく、作業効率が良く、生産性に優れたエラストマー配合物としうるので、燃料ホースや自動車のエンジン回りの部品用の材料として好適。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AL	アルバニア	DE	ドイツ	LI	リヒテンシュタイン	PL	ポーランド
AM	アルメニア	DK	デンマーク	LC	セントルシア	PT	ポルトガル
AT	オーストリア	EE	エストニア	LK	スリランカ	RO	ルーマニア
AU	オーストラリア	ES	スペイン	LR	リベリア	RU	ロシア連邦
AZ	アゼルバイジャン	FI	フィンランド	LS	レソト	SD	スーダン
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	FR	フランス	LT	リトアニア	SE	スウェーデン
BB	バルバドス	GA	ガボン	LU	ルクセンブルグ	SG	シンガポール
BE	ベルギー	GB	イギリス	LV	ラトヴィア	SI	スロヴェニア
BG	ブルガリア	GE	グルジア	MC	モナコ	SK	スロヴァキア
BJ	ベナン	GN	ギニア	MD	モルドヴァ共和国	SN	セネガル
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	MG	マダガスカル	SZ	スワジランド
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TD	チャド
CA	カナダ	IE	アイルランド	ML	マリ	TG	トーゴ
CF	中央アフリカ共和国	IL	イスラエル	MN	モンゴル	TJ	タジキスタン
CG	コンゴ	IT	イタリア	MR	モーリタニア	TM	トルクメニスタン
CH	スイス	JP	日本	MW	マラウイ	TR	トルコ
CI	コート・ジボアール	KE	ケニア	MX	メキシコ	TT	トリニダード・トバゴ
CM	カメルーン	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NE	ニジェール	UA	ウクライナ
CN	中国	KR	大韓民国	NL	オランダ	UG	ウガンダ
CU	キューバ	KZ	カザフスタン	NO	ノルウェー	US	アメリカ合衆国
CZ	チェコ共和国			NZ	ニュージーランド	UZ	ウズベキスタン
						VN	ベトナム

明 細 書

含フッ素エラストマー

技術分野

- 5 本発明は新規な含フッ素エラストマー、さらに詳しくいえば特に耐化学薬品性や耐溶剤性が要求される燃料ホース、フィルターホース、バルブ、Ｏ－リングなどの材料として好適に用いられる含フッ素エラストマーに関するものである。

含フッ素エラストマーは、耐熱性、耐溶剤性、耐薬品性などが優れていることから、特に過酷な条件下で使用されるＯ－リング、オイルシール、パッキン、ガスケットなどのシール材やダイヤフラムとして広く使用されている。

- 10 しかしながら、近年、利用分野によっては、押出加工性、型流れ性のような成形加工性に対する要求が益々高まるとともに、これまでの含フッ素エラストマーでは、これらの要求に対応しきれなくなっている。

また、従来の含フッ素エラストマーは、これを加硫する場合に、分子量の高い成分と低い成分とで加硫の難易性があり、均一な加硫物が得られないという欠点があった。

本発明は、低分子量成分も高分子量成分も、充分に加硫することができ、しかも良好な成形加工性、特に押出加工性を有する含フッ素エラストマーを提供することを目的としてなされたものである。

発明の開示

本発明者らは、加工性が改善された含フッ素エラストマーを開発するために種々検討を重ねた結果、特定の組成を有すると共に、特定の分子量分布に関する条件を満たしたものが、優れた加工性を示すことを見出し、この知見に基づいて本発明をなすに至った。

すなわち、本発明は、(イ) ビニリデンフルオライド単位、(ロ) ヘキサフルオロプロピレン単位及び場合により(ハ) 35重量%以下のテトラフルオロエチレン単位から成り、かつ(イ)単位と(ロ)単位の重量比が40:60ないし80:20で、結合ヨウ素を含有し、

(A) 分子量分布が多ピーク型であること、

(B) 極限粘度数が60～130 ml/gであること、

(C) 分子量5万以下の低分子量重合体の重量%で表わした量比(M_s)と極限粘度数 $[\eta]$ の比 $M_s/[\eta]$ が0.15～0.60であること、及び

(D) 重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)との比 M_w/M_n が4以上8未満であることを特徴とする含フッ素エラストマーを提供するものである。

図面の簡単な説明

図1は、本発明の含フッ素エラストマーの分子量分布の1例を示すグラフである。

25 発明を実施するための最良の形態

本発明の含フッ素エラストマーは、ビニリデンフルオライド単位(以下VdF単位と略記する)と、ヘキサフルオロプロピレン単位(以下HFpと略記する)とを必須構成単位とし、場合によりさらにテトラフルオロエチレン単位(以下T

F E単位と略記する)を含むものであって、V d F単位とH F P単位の割合が重量比で40 : 60ないし80 : 20の範囲にあることが必要である。V d F単位がこれよりも少ない場合は重合速度が著しく低下する上に高分子量の重合体を得ることが困難になるし、またこれよりも多い場合には、得られる含フッ素エラストマーが樹脂状になり弾性が低下する。

この含フッ素エラストマーは、V d F単位とH F P単位に加えてさらにT F E単位を含むことができるが、この場合、T F E単位は全量の35重量%以下、好ましくは5 ~ 25重量%の範囲にすることが必要である。この含有量が35重量%を超えると、得られる含フッ素エラストマーの弾性が低下する。

10 この含フッ素エラストマーにおけるV d F単位とH F P単位の好ましい割合は、T F E単位を含まない二元系含フッ素エラストマーにおいては、重量比で55 : 45ないし75 : 25の範囲であり、T F E単位を含む三元系含フッ素エラストマーにおいては、45 : 55ないし70 : 30の範囲である。この二元系含フッ素エラストマーは、低フッ素含有量すなわち65重量%以下のフッ素含有量が
15 要求される用途に供され、三元系含フッ素エラストマーは高フッ素含有量すなわち67重量%以上のフッ素含有量が要求される用途例えば耐油性、耐薬品性を必要とする自動車部品や化学装置部品などに供される。

本発明の含フッ素エラストマーは、前記した特定の組成に加えて、その分子量分布に基づく特定の物性によって特徴づけられている。すなわち、本発明の含フッ素エラストマーは、分子量分布が2個以上のピークから形成される多ピーク型
20 であることが必要である。このような多ピーク型であることにより、高分子量成分に基づく優れた機械的物性が付与されるとともに、低分子量成分に基づく良好な加工性が付与される。モノピーク型すなわち分子量分布が1個のピークを示すエラストマーでは、このように機械的物性と加工性とを同時に満足しうるものとは
25 ならない。

また、本発明の含フッ素エラストマーについては、極限粘度数が60～130 ml/g、好ましくは70～120 ml/gであること、分子量5万以下の低分子
5 量重合体の重量%で表わした量比 (M_s) と極限粘度数 $[\eta]$ の比 $M_s/[\eta]$ が0.15～0.60、好ましくは0.20～0.50の範囲にあること、及び重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量との比 M_w/M_n が4以上8未満であることが必要である。

上記の極限粘度数 $[\eta]$ は、分子量を示す指標であって、これが60 ml/g
10 未満ではロール混練時の粘着性が大きくなり取り扱いにくいし、130 ml/gを超えると分子量が大きくなりすぎて、流動性が低下し、押出成形が不可能になる。

次に、比 $M_s/[\eta]$ が0.15未満では押出成形性が低下し、押出速度が小さくなる上に、押出肌が不良になる。また0.60を超えるとグリーン強度が低下し、押出成形時の形状変化を生じ、加硫物の機械的強度の低下の原因となる。

本発明の含フッ素エラストマーにおいては、分子鎖中にヨウ素を結合した状態
15 で含有することが必要である。このヨウ素はパーオキシド加硫に際し、容易に脱離してポリマー鎖中にラジカルを形成し、このラジカルが架橋点となって、架橋形成が行われる。このようにヨウ素は、臭素のような他のハロゲンに比べて脱離が容易に行われるので、臭素を結合したポリマーよりも加硫時間が短く、加硫度が高くなり、物性の優れた加硫物を与える。

20 ポリマー鎖中にヨウ素を導入する方法としては、含ヨウ素ビニル化合物を共重合させる方法と、連鎖移動剤としてヨウ素化合物を用いて重合させる方法が知られているが、本発明の場合は、後者が有利であり、例えば特開昭53-125491号公報及び特開昭60-221409号公報に記載されている方法により、容易に分子鎖末端にヨウ素を導入することができる。この際用いる連鎖移動剤として
25 しては、例えばモノヨードメタン、1-ヨードメタン、1-ヨード-n-プロパ

ン、ヨウ化イソプロピル、ジヨードメタン、1,2-ジヨードエタン、1,3-ジヨード-n-プロパン及びこれらの化合物の水素原子のすべてがフッ素原子で置換されたパーフルオロヨウ化物などが好適である。ポリマー中のヨウ素含有量は、VdF単位、HFP単位、TFE単位及びヨウ素の合計量に対して通常0.01~5重量%、好ましくは0.1~2.5重量%の範囲で選ばれる。この量が0.01重量%未満では架橋点間が長すぎて、架橋が不十分となり、満足しうる物性をもつ加硫物が得られにくいし、5重量%を超えると架橋点間が短くなり、十分に満足しうる弾性体を得られにくくなる。

本発明における多ピーク型の含フッ素エラストマーは、例えばそれぞれ別個に製造された高分子量重合体と低分子量重合体をブレンドすることによっても製造することができる。しかしながら、懸濁重合法により重合途中で連鎖移動剤を添加して重合させると、比較的シャープなピークをもった多ピーク型の分子量分布のポリマーが得られるので有利である。この場合、最初に高分子量側にピークをもつ高分子量重合体を生成させたのち、連鎖移動剤及び必要に応じ重合触媒を添加することにより低分子量側にピークをもつ低分子量重合体を生成させる。連鎖移動剤としては前記のヨウ素化合物を用いるのがよい。

この懸濁重合法の好適な例について説明すると、まず、所定の混合モノマー（仕込モノマー）を溶存した不活性有機溶媒を水媒体中に分散させ、さらに懸濁安定剤、油溶性触媒を添加し、さらに必要に応じ、前記連鎖移動剤を添加し、機械的にかきまぜながら温度を50~60℃に保ち、圧力が5~17 kg/cm²・Gの範囲で一定となるように新たに前記混合モノマー（追添モノマー）を添加して重合を進行させる。生成する含フッ素エラストマー中のモノマー単位の組成は仕込みモノマー組成と追添モノマー組成との関係によって決定される。なお、仕込みモノマー組成及び追添モノマー組成はガスクロマトグラフにより、含フッ素エラストマー中のモノマー単位の組成は、エラストマーをアセトン溶解後、¹⁹F-NMRによって測定する。また、重合の途中で、前記連鎖移動剤を添加することにより、分子量分布の調整、及びヨウ素の導入を行う。

- この懸濁重合法において用いられる不活性有機溶媒としては、ラジカル連鎖移動を生じやすい炭素-水素結合をもたない有機溶媒が用いられるが、1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタンが性能的にも経済的にも好ましい。懸濁安定剤としてはメチルセルロースが好ましい。油溶性触媒としては、ジイソ
- 5 プロピルパーオキシジカーボネートなどのジアルキルパーオキシジカーボネートが高温の分解温度を有しているので好ましい。

- 本発明のエラストマーを加硫するには、通常、ポリオール加硫、ポリアミン加硫、パーオキシド加硫が用いられる。ポリオール加硫用配合剤としては、例えば架橋剤としてのポリヒドロキシ芳香族化合物と加硫促進剤としてのアンモニウム
- 10 塩、ホスホニウム塩及びイミニウム塩の中から選ばれた少なくとも1種と受酸剤としての二価の金属酸化物及び二価の金属水酸化物の中から選ばれた少なくとも1種とから成るものなどが挙げられる。

- 前記ポリヒドロキシ芳香族化合物としては、例えばヒドロキノン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)パーフルオロプロパン(ビスフェノールAF)、4,4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタンなどが、含フッ素エラストマー100重量部当たり通常0.1~10重量部、好ましくは0.6~5重量部の割合で用いられる。これらのポリヒドロキシ芳香族化合物は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。
- 15

- また、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、イミニウム塩としては、例えばテトラメチルアンモニウムクロリド、テトラエチルアンモニウムクロリド、テトラプロピルアンモニウムクロリド、テトラブチルアンモニウムクロリド、テトラブチルアンモニウムブロミド、ビス(ベンジルジフェニルホスフィン)イミニウムクロリド、テトラブチルホスホニウムクロリド、ベンジルトリフェニルホスホニウムクロリド、ベンジルトリオクチルホスホニウムクロリドなどが適当であり、含
- 20
- 25

フッ素エラストマー 100 重量部当り、通常 0.05～2 重量部、好ましくは 0.1～1 重量部の割合で用いられる。これらはそれぞれ単独で用いてもよいし、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

さらに、二価の金属酸化物や金属水酸化物としては、例えばマグネシウム、カルシウム、亜鉛、鉛などの酸化物や水酸化物が用いられ、その使用量は、含フッ素エラストマー 100 重量部当り、通常 1～30 重量部、好ましくは 2～20 重量部の範囲で選ばれる。これらは単独で用いてもよいし、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

また、必要に応じ、加硫促進剤の効果を上げるために、種々の加硫促進活性剤を添加することができる。この加硫促進活性剤の代表的なものとしては、ジメチルスルホンやジクロロジフェニルスルホンなどのスルホン化合物を挙げることができる。

一方、ポリアミン加硫用配合剤としては、例えば架橋剤としてのポリアミン化合物と受酸剤としての二価の金属酸化物との組み合わせが用いられる。このポリアミン化合物としては、例えばヘキサメチレンジアミンカルバメイト、N,N'-ジシンナミリデン-1,6-ヘキサメチレンジアミン、4,4'-ビス(アミノシクロヘキシル)メタンカルバメートなどを含フッ素エラストマー 100 重量部当り、通常 0.1～10 重量部、好ましくは 0.5～5 重量部の割合で用いられる。これらのポリアミン化合物は単独で用いてもよいし、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。また、二価の金属酸化物としては、例えばマグネシウム、カルシウム、亜鉛、鉛などの酸化物が用いられ、その使用量は含フッ素エラストマー 100 重量部当り、通常 1～30 重量部、好ましくは 5～20 重量部の範囲で選ばれる。これらは単独で用いてもよいし、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

さらに、ポリオール加硫配合剤とポリアミン加硫配合剤の両方を併用する場合は、含フッ素エラストマー 100 重量部に対して、ポリヒドロキシ芳香族化合物

0. 1～5 重量部、アンモニウム塩、ホスホニウム塩及びイミニウム塩の中から選ばれた塩 0. 05～2 重量部、ポリアミン化合物 0. 1～5 重量部及び二価の金属酸化物及び二価の金属水酸化物の中から選ばれた化合物 1～40 重量部を配合するのが好ましい。

- 5 パーオキシド加硫配合剤として用いられる有機過酸化物としては、熱によって容易にパーオキシラジカルを発生するもの、例えば 2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ジ (t - ブチルパーオキシ) ヘキシン - 3、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ジ (t - ブチルパーオキシ) ヘキサンなどのジアルキルパーオキシドが好ましい。

- 10 これらの有機過酸化物は加硫時に熱によりラジカルを発生し、このラジカルがポリマー中のヨウ素に作用して、ポリマー中にラジカルを発生させ、そしてポリマー中の 2 個のラジカルがたがいに結合することにより、架橋が形成されると推定される。

- 15 該有機過酸化物は 1 種用いてもよいし、2 種以上を組み合わせ用いてもよく、その添加量は、活性酸素量や分解温度などから適宜選ばれるが、通常含フッ素エラストマー 100 重量部当り、0. 05～10 重量部、好ましくは 0. 05～5 重量部の範囲で選ばれる。この量が 0. 05 重量部未満ではラジカルが発生量が少なすぎて架橋が十分に進行しないし、10 重量部を超えるとその量の割合には効果の向上が認められず、むしろ経済的に不利となる上、過酸化物の分解ガスによる発泡が起り、機械物性が低下する傾向がみられる。

- 20 また、架橋反応をさらに効果的に進行させるために、多官能性不飽和化合物を用いるのが有利であるが、この多官能性不飽和化合物としては、例えばトリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリス (ジアリルアミン) - s - トリアジンなどが有用であり、特にトリアリルイソシアヌレートが好ましい。

- 25 これらの多官能性不飽和化合物は単独で用いてもよいし、2 種以上を組み合わせ用いてもよく、その配合量は、エラストマー 100 重量部当り、通常 0. 0

1～10重量部、好ましくは0.1～5重量部の範囲で選ばれる。

さらに、溶剤に浸せきした時のクラックの発生いわゆるソルベントクラックを特に改善するためには、含フッ素エラストマー100重量部に対して、有機過酸化物が0.05～0.6重量部、好ましくは0.05～0.4重量部、また、多官能性不飽和化合物が0.01～1.5重量部、好ましくは0.01～1.0重量部配合するのが望ましい。さらにこの場合のポリヒドロキシ芳香族化合物の配合量は0.5～3重量部、好ましくは1.0～2.5重量部、アンモニウム塩、ホスホニウム塩及びイミニウム塩から選ばれる塩の配合量は0.1～1.0重量部、好ましくは0.2～0.75重量部である。

10 また、必要に応じ、各種添加剤、例えばカーボンブラック、シリカ、クレー、タルクなどの補強剤、ワックス類などの加工助剤などを添加することができる。

本発明の含フッ素エラストマーを含有する組成物は、該エラストマーと前記加硫配合剤及び必要に応じて用いられる添加成分を、ロールやバンバリミキサーなどで混合、混練することにより調製することができる。

15 このようにして得られた組成物は、十分に混練したのち、帯状に長く切り出して、押出成形機にかけることによりチューブや異型の棒状物を得ることができる。また、射出成形、プレス成形、カレンダー成形などにより成形加工することも可能である。次いで、必要に応じ二次加硫を行うことにより、所望の加硫物が得られる。

20 本発明においては、ある限定された分子量分布をもつ含フッ素エラストマーを用いることによって、加工性特に押出加工性や、加硫物性に優れ、しかもロール粘着がなく、作業効率が非常に良く、生産性に優れた性能をもつエラストマー配合物を得ることができる。すなわち低分子量成分と高分子量成分の2つ以上のピークからなり、さらに少なくとも低分子量成分にヨウ素を含むエラストマーを用

5 いることにより、高分子量成分で優れた加硫物性を保持しつつ、低分子量成分で優れた加工性を持たせた配合物を得ることができる。しかも低分子量成分は分子中のヨウ素により加硫時には結合するため加硫物性を低下させることもない。また、加硫物は溶剤や燃料油に浸せきした時に低分子量成分が抽出されにくく、耐溶剤性が優れている。

したがって、本発明の含フッ素エラストマーは、燃料ホースや自動車のエンジン回りの部品などの耐熱性、耐溶剤性、耐燃料油性が要求され、かつ押出成形等で連続的に加工され、あるいは複雑な形状をしているので加工し難い部品、部材用の材料として好適に用いられる。また、射出成形、カレンダー成形、圧縮成形
10 などの成形材料として好適に用いられる。

次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらによってなんら限定されるものではない。

なお、各例中の含フッ素エラストマーの物性、加硫物の物性、加工性は以下の方法によって求めたものである。

15 (1) 極限粘度：試料をメチルエチルケトンに溶解して0.1 g / 100 ml の濃度の溶液を調製し、毛細管粘度計を用いて35℃において測定する。

(2) 分子量分布：昭和電工(株)製のKF-80Mカラム2本と、KF-800Pプレカラムと、エルマ光学(株)製検出器ERC-7510Sと、システム
20 インストルメンツ社製インテグレーター7000Aを備えた、島津製作所(株)製LC-3A型液体クロマトグラフ装置を用い、テトラヒドロフランを展開溶媒として、濃度0.1重量%、温度35℃において求めた。

また、分子量検量線用標準ポリマーとしては、東洋曹達(株)製の単分散ポリスチレン各種〔 $M_w/M_n=1.2$ (max)〕を用いた。

(3) ポリマー中のヨウ素の有無：ポリマーをアセトンに溶解し、蛍光X線法により検出した。

(4) 加硫物の機械的物性：所定の成分を混合したのち、ロールで混練することにより、調製した含フッ素エラストマー組成物を金型に充てんしてプレス加熱し、
5、次いで金型より取り出し、引き続きオープン加硫して、厚さ2 mmの加硫シートを作成した。このシートから3号ダンベル型試験片を打ち抜き、J I S - K 6 3 0 1 に準じ、引張試験機〔東洋精機（株）製〕を用い、引張速度5 0 c m / 分で機械的物性を測定した。

(5) ロール粘着性：6 インチ練りロールを用いて、生ゴム又は加硫剤内添ゴム
10 をロールに巻き付かせて、その剥がれやすさで評価した。

(6) 硬度：J I S - K 6 3 0 1 に準じ、スプリング式硬さ試験機A形を用いて測定した。

(7) 押出成形性：ブラベンダー社製エクストルーダー1 0 D W 型 ($D = 19.1$ mm、 $L/D = 10$) と、チューブダイ（外径9 mm、内径8 mm）を用い、
15 スクリュー温度6 0 °C、ヘッド温度1 0 0 °C、スクリュー回転数5 0 r p m の条件下で押出し、押出肌及び押出速度を評価した。

押出肌は、目視により表面肌のきめの細かさを判断し、優れたものを5、劣るものを1として5段階で示した。押出速度は、ダイスウエルを数1及び数2に従ってチューブ外径及びチューブ厚みより算出し、単位時間当りの吐出長さとして
20 求めた。

$$\text{外径スウエル} = \frac{(\text{チューブ外径}) - (\text{ダイ外径})}{(\text{ダイ外径})} \times 100 (\%)$$

$$\text{厚みスウエル} = \frac{(\text{チューブ厚み}) - (\text{ダイクリアランス})}{(\text{ダイクリアランス})} \times 100 (\%)$$

実施例 1

電磁誘導式かきまぜ機を備えた内容積約 50 l のオートクレーブを窒素ガスで
 5 十分に掃気し、減圧 - 窒素充てんを 3 回繰り返して、窒素置換したのち、減圧状
 態で脱酸素した純水 23.63 kg、1,1,2 - トリクロロ - 1,2,2 - トリフ
 ルオロエタン（以下フロン 113 という）2.96 l 及び懸濁安定剤としてのメ
 チルセルローズ（粘度 50 cp）23.6 g を仕込み、476 rpm でかきまぜ
 ながら、温度 50 °C に保った。次いでビニリデンフルオライド 14.6 重量％
 10 、ヘキサフルオロプロピレン 79.1 重量％及びテトラフルオロエチレン 6.3 重
 量％から成る混合モノマーを仕込ガスとして、15 kg / cm² · G となるまで
 仕込んだ。

次に、ジヨードメタン 0.2 g を仕込み、さらに触媒として、ジイソプロピル
 パーオキシジカーボネート 20.1 重量％を含有したフロン 113 溶液 115.6
 15 g を仕込み重合を開始させた。重合反応が進行すると圧力が低下しはじめるので
 圧力が 14.5 kg / cm² · G まで低下したときに、さらにビニリデンフルオロ
 ライド 43.7 重量％、ヘキサフルオロプロピレン 29.3 重量％、及びテトラ
 フルオロエチレン 27.0 重量％から成る混合モノマーを追添ガスとして追添し、
 再び圧力を 15 kg / cm² · G に戻した。このような操作を繰り返し重合反応
 20 を行った。

重合開始後、2.9時間経過した時点で、ジヨードメタン61.0gを添加し、同様に圧力14.5～15.0 kg/cm²・Gでさらに4.9時間反応させ、全体で7.8時間重合反応を行った。重合反応終了後、残存する混合モノマーを掃気し、得られた懸濁液を遠心分離機で脱水し、十分水洗したのち、100℃で真空乾燥してエラストマー約9.8kgを得た。得られた含フッ素エラストマーを¹⁹F-NMRにより分析したところ、VdF単位43.9重量%、HFp単位29.9重量%、TFE単位26.2重量%であった。

このエラストマーの $[\eta]$ は78 ml/g、分子量分布のチャートの形状は図1に示すように2山型であり、 M_n は 3.6×10^4 、 M_w/M_n は6.2、 M_5 は38.9重量%、 $M_5/[\eta]$ は0.50であった。

実施例2～5、比較例1

表1に示す重合条件を用い、実施例1と同様にして重合を行い、含フッ素エラストマーを製造した。この際の重合開始剤はフロソ R113で濃度20重量%に希釈して添加した。

表 1

	オートクレーブ 内容量 (l)	かくはん 回転数 (rpm)	真空圧力 (kg/cm ² -G)	仕込み 純水量 (l)	仕込み フロン量 (l)	メチルセル ロース量 (g)	仕込組成 VdF/HFP/TFE (wt%)	追添組成 VdF/HFP/TFE (wt%)	開始剤量 (g)	ジヨードメタン		ジヨードメタン 添加時期		全重合 時間 (hr)	エラスト マー重量 (kg)
										初添	追添	初添	追添		
実施例 2	50	480	14.5~15	23.63	2.95	23.6	14.6/79.1/6.3	43.7/29.3/27.0	23.12	0.5	70.0	開始	3.3hr後	8.2	16.5
実施例 3	15	600	14.5~15	5.44	0.68	5.4	14.6/79.1/6.3	43.7/29.3/27.0	2.67	0	13.3	-	6.5hr後	17.8	3.7
実施例 4	15	600	14.5~15	5.44	0.68	5.4	14.6/79.1/6.3	43.7/29.3/27.0	5.39	0	22.7	-	4.2hr後	11.3	4.1
実施例 5	15	600	14.5~15	5.44	0.68	5.4	14.6/79.1/6.3	43.7/29.3/27.0	5.39	0	10.0	-	6.8hr後	6.8	3.2
比較例 1	50	480	14.5~15	23.63	2.95	23.6	14.6/79.1/6.3	43.7/29.3/27.0	23.12	126.3	0	開始	-	19.5	29.7

このようにして得た、含フッ素エラストマーの物性を表 2 に示す。なお、表 2 には市販品のフローレル F T - 2 3 2 0 [住友 3 M (株)] の物性も比較例 2 として併記した。

表 2

	ポリマー組成 VdF/HFP/TFE (wt%)	$[\eta]$ (ml/g)	Mn ($\times 10^4$)	Mw/Mn	M _s (wt%)	M _s / $[\eta]$	分子量 分布の 形 状	ヨウ素 の有無
実施例 2	43.1/30.6/26.2	80	5.0	5.0	28.3	0.35	2山	有
実施例 3	42.7/30.6/26.7	118	5.8	7.8	25.9	0.22	2山	有
実施例 4	43.5/30.4/26.1	78	3.8	6.3	35.4	0.46	2山	有
実施例 5	43.7/30.5/25.8	116	6.1	6.3	22.8	0.20	2山	有
比較例 1	43.3/29.7/27.0	53	4.3	2.2	30.0	0.57	1山	有
比較例 2	45.2/29.6/25.2	65	5.3	4.6	23.2	0.36	1山	無

実施例1～5及び比較例1で得たエラストマー100重量部に対し、SRFカーボン〔旭カーボン（株），「シーストS」〕12重量部、Ca(OH)₂〔近代化学工業（株），「カルビット」〕6重量部、MgO（I）〔協和化学工業（株），「キョーワマグ#150」〕3重量部、ビスフェノールAF2重量部、ビス（ベンジルジフェニルホスフィン）イミニウムクロリド0.5重量部、2,5-ジメチル-2,5-ジ（t-ブチルパーオキシ）ヘキサン〔日本油脂（株），「パーヘキサ25B-40」，純分40%〕0.5重量部及びトリアリルイソシアヌレート0.5重量部を配合して混練したものについて、押出速度、押出肌、ロール粘着性を評価した。

10 また、155℃で70分間プレス加硫し、180℃で3時間オープン加硫して得た加硫シートについて引張試験を行った。これらの結果を表3に示す。

参考例3

比較例2の含フッ素エラストマー100重量部に対し、SRFカーボン〔旭カーボン（株），「シーストS」〕15重量部、Ca(OH)₂〔近代化学工業（株），「カルビット」〕6重量部及びMgO（I）〔協和化学工業（株），「キョーワマグ#150」〕3重量部を配合し、参考例1, 2と同じ条件下で加硫して得た加硫シートの物性を表3に示す。

表 3

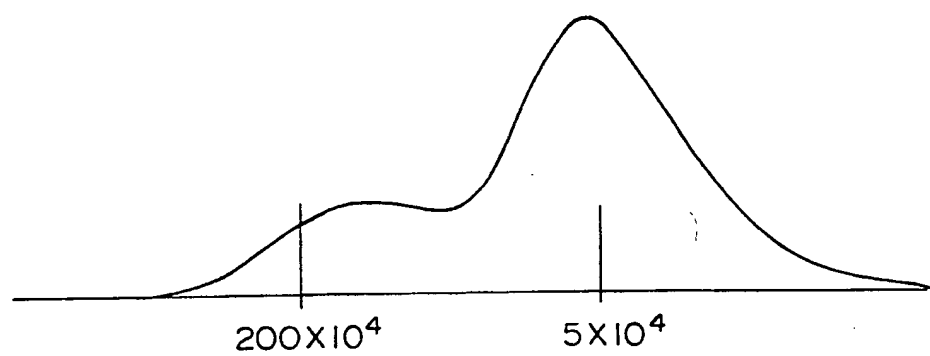
参 考 例	使用エラ ストマー	押出速度 (cm/min)	押出肌	破断強度 (kg/cm ²)	伸び (%)	100% モジュラス (kg/cm ²)	硬 度 (JIS-A)	ロール 粘 着
1	実施例 4	65	3.5	162	280	53	79	なし
2	実施例 5	42	3.5	170	300	38	81	なし
3	比較例 2	50	2	169	277	54	87	あり

この表から明らかなように、本発明の実施例で得た含フッ素エラストマーは、ロール粘着せず比較例のものに比べて、混練しやすい。

請求の範囲

1. (イ) ビニリデンフルオライド単位、(ロ) ヘキサフルオロプロピレン単位及び場合により (ハ) 35重量%以下のテトラフルオロエチレン単位から成り、かつ (イ) 単位と (ロ) 単位の重量比が40 : 60
- 5 ないし80 : 20で、結合ヨウ素を含有し、
 - (A) 分子量分布が多ピーク型であること、
 - (B) 極限粘度数が60～130 ml / gであること、
 - (C) 分子量5万以下の低分子量重合体の重量%で表わした量比 (M_5) と極限粘度数 $[\eta]$ の比 $M_5 / [\eta]$ が0.15～0.60である
- 10 こと、及び
 - (D) 重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) との比 M_w / M_n が4以上8未満であることを特徴とする含フッ素エラストマー。

図 1



ポリスチレン換算分子量

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP95/00870

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. C1⁶ C08F214/22, C08F214/28, C08F214/26

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. C1⁶ C08F214/00-214/28

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926 - 1995
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971 - 1995
Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994 - 1995

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 4-258614, A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), September 14, 1992 (14. 09. 92), Claim (Family: none)	1
X	JP, 6-279548, A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), October 4, 1994 (04. 10. 94), Claim & EP, 434046, A1 & US, 5218026, A	1
A	JP, 2-124910, A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), May 14, 1990 (14. 05. 90), Claim & US, 4985520, A & EP, 353636, B	1
A	JP, 64-40509, A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), February 10, 1989 (10. 02. 89), Claim (Family: none)	1

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"I" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

July 24, 1995 (24. 07. 95)

Date of mailing of the international search report

August 15, 1995 (15. 08. 95)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C08F214/22, C08F214/28,
C08F214/26

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C08F214/00-214/28

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1995年
日本国公開実用新案公報 1971-1995年
日本国登録実用新案公報 1994-1995年

国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 4-258614, A (旭化成工業株式会社), 14. 9月. 1992 (14. 09. 92), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1
X	JP, 6-279548, A (旭化成工業株式会社), 4. 10月. 1994 (04. 10. 94), 特許請求の範囲 & EP, 434046, A1 & US, 5218026, A	1

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日
若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献
(理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日
の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と
矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のため
に引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規
性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文
献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性
がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

24. 07. 95

国際調査報告の発送日

15.08.95

名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

林 美穂

4 J 9 1 6 6

電話番号 03-3581-1101 内線 3458

C (続き). 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 2-124910, A (旭化成工業株式会社), 14. 5月. 1990 (14. 05. 90), 特許請求の範囲 & US, 4985520, A & EP, 353636, B	1
A	JP, 64-40509, A (旭化成工業株式会社), 10. 2月. 1989 (10. 02. 89), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1